

2004 003263
26. 05. 2004

REC'D 11 JUN 2004

WIPO

PCT



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 10-2003-0018891
Application Number

출원년월일 : 2003년 03월 26일
Date of Application MAR 26, 2003

출원인 : 문상 هو MOON, Sang Heup
Applicant(s)

**PRIORITY
DOCUMENT**

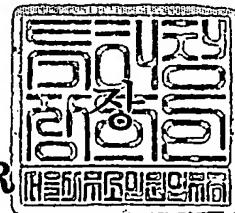
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004년 05월 10일



특허청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	명세서 등 보정서
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.03.27
【제출인】	
【성명】	문상흡
【출원인코드】	4-2003-008518-5
【사건과의 관계】	출원인
【대리인】	
【성명】	강연승
【대리인코드】	9-1998-000132-7
【포괄위임등록번호】	2003-014321-7
【사건의 표시】	
【출원번호】	10-2003-0018891
【출원일자】	2003.03.26
【심사청구일자】	2003.03.26
【발명의 명칭】	아세틸렌의 선택적 수소화 반응에 사용되는 Pd-Nb 촉매 및 이의 제조방법
【제출원인】	
【접수번호】	1-1-03-0106505-04
【접수일자】	2003.03.26
【보정할 서류】	명세서등
【보정할 사항】	
【보정대상항목】	별지와 같음
【보정방법】	별지와 같음
【보정내용】	별지와 같음
【취지】	특허법시행규칙 제13조·실용신안법시행규칙 제8조의 규정에 의하여 위와 같이 이 제출합니다. 대리인 강연승 (인)

1020030018891

출력 일자: 2004/5/11

【수수료】

【보정료】 0 원

【추가심사청구료】 0 원

【기타 수수료】 0 원

【합계】 0 원

1020030018891

출력 일자: 2004/5/11

【보정대상항목】 발명(고안)의 명칭

【보정방법】 정정

【보정내용】

아세틸렌의 선택적 수소화 반응에 사용되는 Pd-Nb 촉매 및 이의 제조방법

{Pd-Nb catalyst for selective hydrogenation of acetylene and production method of the same}

【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0003
【제출일자】	2003.03.26
【발명의 명칭】	아세틸렌의 선택적 수소화 반응에 사용되는 Pd-Nb 촉매 및 이의 제조방법
【발명의 영문명칭】	Pd-Nb catalyst for selective hydrogenation of acetylene and production method of the same
【출원인】	
【성명】	문상흡
【출원인코드】	4-2003-008518-5
【대리인】	
【성명】	강연승
【대리인코드】	9-1998-000132-7
【포괄위임등록번호】	2003-014321-7
【발명자】	
【성명】	문상흡
【출원인코드】	4-2003-008518-5
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김우재
【성명의 영문표기】	KIM,Woo Jae
【주민등록번호】	741205-1011518
【우편번호】	135-010
【주소】	서울특별시 강남구 논현동 105번지 동현아파트 3동 207호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	강정화
【성명의 영문표기】	KANG,Jung Hwa
【주민등록번호】	720920-1067318
【우편번호】	110-130
【주소】	서울특별시 종로구 청진동 15번지
【국적】	KR

030018891

출력 일자: 2004/5/11

【발명자】

【성명의 국문표기】	안인영
【성명의 영문표기】	AHN, In Young
【주민등록번호】	771124-2167615
【우편번호】	100-454
【주소】	서울특별시 중구 신당4동 동아약수하이츠아파트 110동 1708호
【국적】	KR
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사 를 청구합니다. 대리인 강연승 (인)

【수수료】

【기본출원료】	16 면	29,000 원
【가산출원료】	0 면	0 원
【우선권주장료】	0 건	0 원
【심사청구료】	4 항	237,000 원
【합계】	266,000 원	
【감면사유】	개인 (70%감면)	
【감면후 수수료】	79,800 원	

【요약서】

【요약】

본 발명은 아세틸렌이 함유된 에틸렌 중에서 아세틸렌을 선택적으로 수소화시켜 고순도의 에틸렌을 얻기 위한 팔라듐-네오븀(Pd-Nb) 촉매에 관한 것으로, 촉매를 제조하거나 재생할 때, 저온에서 환원시켜도 높은 아세틸렌 선택도와 반응활성을 가지는 아세틸렌의 선택적 수소화 촉매를 제공하는 것이 목적이다.

본 발명의 수소화 촉매는 팔라듐 함량이 0.05~2.0중량%이고, 네오븀 함량이 0.045~1.8중량% (잔여 부분은 담체) 인 것을 특징으로 하며, (1) 담체를 테트라아민팔라듐하이드록사이드 수용액에 함침한 후, 건조 및 소성하여 팔라듐을 담지시키는 공정; (2) 상기 팔라듐이 담지된 담체(Pd 촉매)를 네오븀 화합물을 용액에 함침한 후, 건조 및 소성하여 네오븀을 담지시키는 공정; 및 (3) 상기 팔라듐과 네오븀이 담지된 담체(Pd-Nb 촉매)에 상온에서 질소를 흘려주어 산소를 제거한 뒤, 300~500°C의 수소와 접촉시켜 1~5시간 동안 환원하는 공정을 포함하는 과정을 통하여 제조된다.

【대표도】

도 1

【색인어】

에틸렌, 아세틸렌, 선택적 수소화, 팔라듐, 네오븀, 선택도

【명세서】

【발명의 명칭】

아세틸렌의 선택적 수소화 반응에 사용되는 P D-N b 촉매 및 이의 제조방법{Pd-Nb catalyst for selective hydrogenation of acetylene and production method of the same}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 발명의 실시예 1과 비교예 1-3에서 제조된 촉매의 아세틸렌 선택적 수소화 반응 결과를 나타낸 그래프이다. (각각의 실시예 또는 비교예에서 6개의 값은 좌측으로부터 시료가스와 수소의 혼합가스 공간속도를 400, 800, 1200, 1600, 2000, 2400 ml/(분)(그람 촉매)로 변화시킨 것임.)

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

- > 본 발명은 아세틸렌이 함유된 에틸렌 중에서 아세틸렌을 선택적으로 수소화시켜 고순도의 에틸렌을 얻기 위한 팔라듐-네오븀(Pd-Nb) 촉매와 이의 제조방법에 관한 것으로, 특히 촉매 제조 및 재생 시 저온에서 환원시켜도 높은 에틸렌 선택도와 반응활성을 가지게 되는 아세틸렌의 선택적 수소화 촉매 및 그 제조방법에 관한 것이다.
- 고분자 중합용 에틸렌은 주로 나프타를 열 분해하거나 에탄, 프로판, 부탄 등의 석유가스를 접촉 분해하여 제조하는데 상기 방법에 의해 제조된 에틸렌은 약 0.5~2.0중량%의 아세틸렌을 함유한다. 그런데 에틸렌에 함유된 아세틸렌은 촉매의 활성을 저하시킬 뿐만 아니라 고분자의 물성도 저하시키기 때문에 아세틸렌의 함량을, 바람직하게는, 2ppm 이하로 낮추어야 한다.

- <4> 현재 고순도 에틸렌은 수소화 촉매를 사용하여 에틸렌에 1% 정도 함유된 아세틸렌을 선택적으로 수소화시켜 제조하고 있는데 수소화 촉매에서 가장 중요한 요소는 반응성(활성)과 함께 아세틸렌은 에틸렌으로 수소화시키면서 에틸렌은 에탄으로 수소화시키지 않는 선택도(selectivity)이다.
- <5> 아세틸렌을 선택적으로 수소화시키는 반응에는 일반적으로 귀금속 촉매가 사용되고 있는데 특히, 팔라듐이 반응성과 선택도에 있어 우수한 것으로 알려져 있다. Bond 등에 의하면 ("Catalysis by metals" Academic Press, New York, 281-309, 1962), 전이금속 촉매의 선택도는 $Pd > Rh, Pt > Ni \gg Ir$ 의 순서로 낮아진다고 보고되어 있다.
- <6> 아세틸렌의 수소화 반응에서는 몰당 30-40 kcal의 열이 발생하는데 반응온도가 상승하면 아세틸렌의 전환율이 높아지지만 에틸렌 전환율도 함께 높아지고, 선택도도 변하게 되므로 반응온도를 적절한 범위에서 유지할 필요가 있다. 촉매와 반응기는 아세틸렌이 에틸렌으로 완전히 전환될 때, 15°C 이내로 상승하도록 설계하는 것이 바람직하다.
- <7> 미국특허 제4,387,258호에는 팔라듐을 실리카에 담지시켜 촉매를 제조하는 방법이 개시되어 있고, 미국 특허 제4,839,329호에는 팔라듐을 이산화티탄에 담지시켜 촉매를 제조하는 방법이 개시되어 있다.
- <8> 담체로는 실리카와 이산화티탄 외에 상업적으로 알루미나를 담체로 많이 사용하고 있는데 이러한 담지 촉매는 담체에 의한 부반응으로 탄소수가 4개 이상인 소위, 그린오일(green oil)이라고 불리는 올리고머가 생성되어 담체의 세공을 막거나 반응 활성점(active site)을 둘러쌈으로써 촉매의 재생주기와 수명을 단축시키는 문제가 있다.

- <9> 수소화 촉매에서 또 하나의 중요한 문제는 촉매의 재생주기와 수명 외에 촉매의 선택도를 높이는 것이다.
- 10> 에틸렌의 수소화 반응속도가 아세틸렌의 수소화 반응속도보다 10-100배 빠른데도 불구하고(*Adv. in Catal.*, 15, 91-226(1964)) 아세틸렌이 선택적으로 수소화되는 것은 에틸렌보다 반응 활성점에 선택적으로 흡착되기 때문이다. 팔라듐에 대한 아세틸렌, 메틸아세틸렌, 프로파디엔, 에틸렌, 프로필렌 등의 흡착특성을 조사한 결과, 흡착속도는 아세틸렌 > 디올레핀 > 올레핀 > 파라핀의 순서이고, 탈착속도는 그 역순임이 밝혀졌다. (*The Oil and Gas Journal*, 27, 66(1972))
- 1> 따라서 에틸렌에 함유된 아세틸렌을 수소화시킬 때 디올레핀을 첨가해주면 디올레핀이 에틸렌의 흡착을 방해하여 에틸렌은 수소화시키지 않고 아세틸렌을 선택적으로 수소화시킬 수 있다. 즉, 에틸렌의 흡착을 방해함으로써 아세틸렌의 선택도를 높이는 것인데 디올레핀과 같이 중간 정도의 흡착특성을 가지는 물질을 모더레이터(moderator)라 한다. 일산화탄소도 아세틸렌의 수소화 반응에서 디올레핀과 같이 모더레이터 역할을 하는데 디올레핀은 그 자체가 그런 오일이 되기도 하고, 반응 후 미반응 디올레핀을 분리해야 하는 문제가 있기 때문에 일산화탄소가 더 적합하다.
- > 미국특허 제3,325,556호 및 제4,906,800호에는 일산화탄소를 미량 첨가하여 아세틸렌 수소화 반응의 선택도를 높이는 방법이 개시되어 있다.
- > 그러나 모더레이터로 일산화탄소를 사용하는 경우에도 일산화탄소가 카르보닐화 반응을 일으켜 그런 오일을 생성시키기 때문에 촉매의 재생주기와 수명이 단축되는 문제점은 그대로 남는다.

- 14> 그린오일이 생성되어 촉매의 재생주기와 수명이 단축되는 문제점을 해결하기 위한 촉매로, 한국공개특허 제2000-0059743호에는 팔라듐 촉매에 티타늄을 담지시킨 팔라듐 티타늄(Pd-Ti) 촉매가 개시되어 있다. 이는 500°C 정도의 고온 환원과정에서 나타나는 이산화티탄과 팔라듐간의 강한 금속-담체간 상호작용(strong metal support interaction, SMSI)을 이용한 것으로, 촉매의 선택도가 약 20% 정도 향상되고, 비활성화도 느리게 진행되는 것으로 보고되었으나 선택도에 있어서는 최고치가 실험한 결과를 보면 약 90%에 불과한 것으로 기재되어 있다.
- 15> 티타늄에 의한 강한 금속-담체간 상호작용이 일어나기 위해서는 500°C 정도의 고온 환원과정이 필수이다. 그러나 상용 공정에서 사용되는 수소화 반응기 내에서 올릴 수 있는 최대의 온도는 300°C 정도이므로, 실제 공정에서 티타늄 첨가제에 의한 촉매 성능 향상에는 한계가 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- 6> 본 발명의 목적은 촉매를 제조하거나 재생할 때, 저온에서 환원시켜도 높은 아세틸렌 선택도와 반응활성을 가지게 되는 아세틸렌의 선택적 수소화 촉매 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

- > 상기한 목적을 달성하기 위한 본 발명의 수소화 촉매는 팔라듐 함량이 0.05~2.0중량%이고, 네오븀 함량이 0.045~1.8 중량% (잔여 부분은 담체) 인 것을 특징으로 한다.
- > 상기 아세틸렌의 선택적 수소화 촉매는,
- > (1) 담체를 테트라아민팔라듐하이드록사이드 수용액에 함침한 후, 건조 및 소성하여 팔라듐을 담지시키는 공정;

- 20> (2) 상기 팔라듐이 담지된 담체(Pd 촉매)를 네오븀 화합물을 용액에 함침한 후, 건조 및 소성하여 네오븀을 담지시키는 공정; 및
- 21> (3) 상기 팔라듐과 네오븀이 담지된 담체(Pd-Nb 촉매)에 상온에서 질소를 흘려주어 산소를 제거한 뒤, 300~500°C의 수소와 접촉시켜 1~5시간 동안 환원하는 공정을 포함하는 과정을 통하여 제조된다.
- 22> 이하, 각 단계별로 보다 상세하게 설명한다.
- 23> (1)은 팔라듐 촉매(Pd 촉매)를 제조하는 공정으로, 팔라듐 담지량은 최종적으로 0.05~2.0중량%가 되도록 한다.
- 24> 상기 Pd 촉매를 제조하는 방법은 공지된 방법으로, 이를테면, 담체(실리카, 이산화티탄, 알루미나)를 테트라아민팔라듐하이드록사이드 수용액에 원하는 팔라듐 담지량에 맞춰 투입하고, 상온에서 12시간 정도 교반한 후, 중류수로 몇 차례 세척한다. 이어서 세척된 촉매를 상온에서 진공 건조 시키고, 50~150°C에서 건조시킨 후, 400~600°C에서 1~5시간 공기 기류 하에서 소성하는 방법에 의해 제조된다.
- 25> (2)는 (1)에서 제조된 Pd 촉매에 네오븀(Nb)을 담지시켜 팔라듐 네오븀 촉매(Pd-Nb 촉매)를 제조하는 공정으로, 네오븀은 최종적으로 0.045~1.8 중량%가 담지되도록 하는데 네오븀 화합물로는 이를테면, 테트라키스 네오븀을 사용할 수 있다.
- 26> 테트라키스 네오븀은 유기 용매 이를테면, 헥산에 용해하여 사용하며, 건조 공정은 상온~200°C, 바람직하게는 50~150°C에서 수행하고, 소성 공정은 200~600°C, 바람직하게는 300~500°C에서 1~5시간 동안 공기 기류 하에서 소성한다. 소성하면 네오븀 화합물이 분해되고 네오븀이 팔라듐 담지 촉매에 담지된다.

- 27> 조촉매로 담지되는 네오븀은 300℃정도의 저온에서 환원시켜도 팔라듐과 강한 상호작용을 일으켜 촉매의 선택도가 높아지며, 네오븀의 담지 방법은 (1) 단계의 팔라듐 촉매를 제조하는 방법과 본질적으로 다르지 않다.
- 28> (3) 단계는 상기 (2) 단계에서 제조된 Pd-Nb 촉매를 환원하는 공정으로, 상온에서 질소를 흘려주어 산소를 제거한 뒤, 수소 기류 하에서 300~700℃, 바람직하게는 300~500℃에서 1~5시간 동안 수행된다. 환원 단계를 거치면 네오븀의 일부가 팔라듐 표면으로 이동하여 팔라듐 표면을 부분적으로 덮어 촉매를 개질하는 것으로 해석된다.
- 29> 상기한 방법으로 제조된 본 발명의 수소화 촉매는 팔라듐 표면이 개질되어 에틸렌 선택도, 촉매 안정성이 증가하고 비활성화 속도가 느려지게 된다.
- 30> 상기한 방법으로 제조된 본 발명의 수소화 촉매는 아세틸렌이 함유된 에틸렌에서 아세틸렌을 선택적으로 수소화시키는데, 아세틸렌을 0.5~2.0중량% 함유하는 에틸렌의 경우에는, 30~120℃에서 400~2,400ml/(분)(그램 촉매)의 반응물 유속으로 접촉시킨다.
- 31> 본 발명의 구성은 후술하는 실시예에 의해 더욱 명확해지고, 비교예와의 비교에서 그 효과가 입증될 것이다.
- 32> <실시예 1>
- 33> A. 팔라듐 촉매의 제조
- 34> 팔라듐 촉매는 공지된 방법에 의하여 제조하였다. 실리카(JRC-SI0-6, 일본 표준 촉매 협회 제공, BET 표면적: 109m²/g) 20g을 0.33중량%의 테트라아민팔라듐하이드록사이드 수용액 200ml에 넣고 12시간 동안 교반하여 팔라듐을 담지시킨 후, 진공 건조시켰다. 이어서, 100℃의 오븐에

서 12시간 동안 건조시키고, 300°C의 공기 기류 하에서 2시간 동안 소성한 결과, 팔라듐 함량이 1중량%인 팔라듐 촉매가 제조되었다.

35> B. 네오븀의 담지

36> 테트라카스 네오븀이 용해된 헥산 용액에 넣고 3시간 동안 교반하여 네오븀을 담지시키고, 100°C의 오븐에서 6시간 동안 건조시키고, 300°C 공기 기류 하에서 2시간 동안 소성하였다.

37> C. 환원

38> 위에서 제조된 실리콘 증착된 팔라듐-네오븀 촉매에 상온에서 질소를 흘려주어 산소를 제거하고, 300°C의 수소 기류 하에서 2시간 동안 환원시킨 결과, 네오븀/팔라듐 몰비가 1/1인 팔라듐-네오븀 촉매가 제조되었다.

39> <비교예 1>

40> 실시예 1과 동일한 방법으로 팔라듐 촉매를 제조한 후(A 단계), 온도 300°C의 수소 기류 하에서 1시간 환원시켰다(C 단계). 즉, 네오븀을 담지시키지 않았다.

41> <비교예 2>

42> 환원 공정을 500°C에서 실시한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 Pd 촉매를 제조하였다.

43> <비교예 3>

- 44> 환원 공정을 500°C에서 실시한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 Pd-Nb 촉매를 제조하였다.
- 5> <실시예 2>
- 6> 상기 실시예 1 및 비교예 1-3에서 제조된 촉매에 대하여 수소를 흘려주어 환원시키고 진공을 걸어 흡착된 수소를 제거한 후, 35°C에서 수소흡착 실험을 하였다. 촉매들에 대한 수소 화학 흡착량을 하기 표 1에 기재하였다.
- > 【표 1】

구분	촉매성분	환원온도(°C)	수소 흡착량(H/Pd)
비교예 1	Pd	300	0.48
비교예 2	Pd	500	0.32
실시예 1	Pd-Nb	300	0.22
비교예 3	Pd-Nb	500	0.17

팔라듐만 담지된 Pd 촉매의 경우, 환원공정을 500°C에서 수행한 촉매(비교예 2)의 수소 흡착량이 300°C에서 수행한 촉매(비교예 1)에 비하여 감소한다. 이는 500°C 환원시킬 경우 팔라듐 촉매 입자들의 뭉침 현상이 일어나 입자 수는 줄어들고 그 크기는 증가하기 때문인 것으로 해석된다.

조촉매로 네오븀이 담지된 Pd-Nb 촉매(비교예 3)의 경우, 동일한 온도(500°C)에서 환원공정을 수행한 비교예 2의 촉매보다 수소 흡착량이 급격히 줄어드는데 이는 500°C에서 환원시킬 때

팔라듐과 네오븀 사이에 상호인력이 생기면서 네오븀의 일부가 팔라듐 표면으로 이동하여 팔라듐 표면을 부분적으로 덮어 개질하기 때문인 것으로 해석된다.

> 한편, 300°C에서 환원시킨 Pd-Nb 측매(실시예 1)는 비교적 낮은 온도인 300°C에서도 수소 흡착량이 급격하게 감소하여 500°C에서 환원한 측매(비교예 3)와 비슷한 값을 보인다. 이는 300°C에서 환원시킬 때도 팔라듐과 네오븀 사이에 상호인력이 존재함을 나타내는 것으로서, 네오븀을 개질제로 사용하면, 낮은 환원 온도에서도 충분히 팔라듐 측매의 표면을 개질시킬 수 있음을 알려주는 것이다.

1> <실시예 3>

2> 실시예 1과 비교예 1-3에서 제조된 측매를 사용하여 아세틸렌의 수소화 반응에 대한 에틸렌 선택도를 조사하였다.

3> A. 시료가스

4> 아세틸렌 함량이 1.02 몰%인 에틸렌-아세틸렌 혼합가스를 사용하였다.

5> B. 실험

6> 측매를 각각 0.03g씩 1/4인치 유리로 된 관형 반응기에 채우고, 시료가스와 수소를 혼합하여 공간속도를 400, 800, 1200, 1600, 2000, 2400 ml/(분)(그램 측매)으로 변화시키면서 통과시켰다. 수소는 몰 기준으로 아세틸렌의 2배를 공급하였고, 반응은 50°C에서 수행하였다.

7> C. 결과

8> 아세틸렌 전환율과 에틸렌 선택도를 각각 하기 [수학식 1]과 [수학식 2]에 따라 계산하여 그 결과를 도 1에 나타내었다.

59> 【수학식 1】 아세틸렌 전환율 = $\Delta A/A_0$

60> 【수학식 2】 에틸렌 선택도 = $\Delta B/\Delta A = \Delta B/(\Delta B + \Delta C)$

61> 상기 식에서 A_0 = 아세틸렌의 초기 농도, ΔA = 아세틸렌의 변화량, ΔB = 에틸렌의 변화량, ΔC = 에탄의 변화량이다.

2> 네오븀이 담지된 Pd-Nb 측매(실시예 1, 비교예 3)는 환원 온도와 관계없이 네오븀이 담지되지 않은 Pd 측매(비교예 1-2)보다 에틸렌 선택도가 높았다. 다만, 500°C에서 환원시킨 네오븀이 담지되지 않은 Pd 측매(비교예 2)는 고온에서 팔라듐 풍침 현상이 발생하여 많은 흡착점을 필요로 하는 에틸리딘 및 그런 오일의 전구체로 알려져 있는 1,3-부타디엔 생성이 촉진되어 에틸렌 선택도가 감소한다.

> 개질제로 네오븀을 담지시켰을 때는, 한국공개특허 제2000-0059743호에 개시된 티타늄이 담지된 Pd-Ti 측매와는 달리 300°C 정도의 낮은 온도에서 환원했을 때에도 (실시예 1), 500°C에서 환원된 경우(비교예 3)와 거의 비슷한 수준의 높은 에틸렌 선택도를 보인다. 이는 수소흡착 결과인 표 1의 내용과 일치하는 것으로서 네오븀 화합물은 300°C 정도의 비교적 낮은 환원온도에서도 팔라듐과 상호작용을 한다는 것을 의미한다. 즉, 네오븀은 낮은 환원 온도에서도 팔라듐 표면을 효과적으로 개질하여 많은 흡착점을 필요로 하는 에틸리딘 생성을 억제시켜 에탄 생성을 줄이고, 측매 비활성화의 전구체로 알려져 있는 1,3-부타디엔의 생성 또한 억제시켜 에틸렌 선택도를 증가시키는 역할을 하는 것이다.

【발명의 효과】

- 34> 본 발명의 수소화 촉매는 에틸렌을 에탄으로 수소화하지 않으면서 아세틸렌을 에틸렌으로 수소화시키는 선택도가 우수하고, 낮은 온도에서 환원시키더라도 고온에서 환원시킨 Pd-Nb 촉매와 거의 유사한 반응 활성과 선택도를 나타낸다.
- 5> 또한, 촉매 재생 시 낮은 온도에서 환원시키더라도 높은 성능을 회복하므로 촉매가 수소화 반응기에 담긴 채로 환원공정을 수행할 수 있어 실체적이고, 촉매수명이 연장되는 효과가 있다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

팔라듐 함량이 0.05~2.0중량%이고, 네오븀 함량이 0.045~1.8 중량%(잔여 부분은 담체)인 에틸렌-아세틸렌 혼합가스에서 아세틸렌을 에틸렌으로 선택적으로 수소화시키는 수소화 촉매.

【청구항 2】

(1) 담체를 테트라아민팔라듐하이드록사이드 수용액에 함침한 후, 건조 및 소성하여 팔라듐을 담지시키는 공정;

(2) 상기 팔라듐이 담지된 담체(Pd 촉매)를 네오븀 화합물 용액에 함침한 후, 건조 및 소성하여 네오븀을 담지시키는 공정; 및

(3) 상기 팔라듐과 네오븀이 담지된 담체(Pd-Nb 촉매)에 상온에서 질소를 흘려주어 산소를 제거한 뒤, 300~500°C의 수소와 접촉시켜 1~5시간 동안 환원하는 공정을 포함하는 아세틸렌을 에틸렌으로 선택적으로 수소화시키는 수소화 촉매의 제조방법.

【청구항 3】

제2항에 있어서, 네오븀 화합물로 테트라카이스 네오븀을 사용하는 것을 특징으로 하는 아세틸렌을 에틸렌으로 선택적으로 수소화시키는 수소화 촉매의 제조방법.

【청구항 4】

아세틸렌을 0.5~2.0중량% 함유하는 에틸렌을 반응온도 30~120°C에서, 반응물 유속 400~2,400 ml/분 그램 촉매의 속도로 제1항의 촉매와 접촉시켜 아세틸렌을 선택적으로 수소화시키는 방법.

030018891

출력 일자: 2004/5/11

【도면】

【도 1】

